

AD

DIALOG(R)File 345:Inpadoc/Fam.& Legal Stat
(c) 2003 EPO. All rts. reserv.

10568511

Basic Patent (No,Kind,Date): WO 9210073 A1 19920611 <No. of Patents: 013>

ORGANIC ELECTROLUMINESCENCE DEVICE (English)

Patent Assignee: IDEMITSU KOSAN CO (JP)

Author (Inventor): NAKAMURA HIROAKI (JP); MATSUURA MASAHIKE (JP); KUSUMOTO TADASHI (JP)

Designated States : (National) US (Regional) AT; BE; CH; DE; DK; ES; FR;
GB; GR; IT; LU; NL; SE

Filing Details: WO 100000 With international search report

IPC: *H05B-033/04; H05B-033/10

CA Abstract No: 118(16)157395K

Language of Document: Japanese

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applc No	Kind	Date
DE 69129907	C0	19980903	DE 69129907	A	19911023
DE 69129907	T2	19981210	DE 69129907	A	19911023
EP 566736	A1	19931027	EP 91918906	A	19911023
EP 566736	B1	19980729	EP 91918906	A	19911023
JP 4206386	A2	19920728	JP 90336450	A	19901130
JP 4233192	A2	19920821	JP 90409017	A	19901228
JP 4355096	A2	19921209	JP 91129852	A	19910531
JP 2531857	B2	19960904	JP 90336450	A	19901130
JP 2556941	B2	19961127	JP 91129852	A	19910531
JP 2597047	B2	19970402	JP 90409017	A	19901228
US 5427858	A	19950627	US 877175	A	19920629
US 5505985	A	19960409	US 376112	A	19950120
WO 9210073	A1	19920611	WO 91JP1448	A	19911023 (BASIC)

Priority Data (No,Kind,Date):

JP 90336450 A 19901130

JP 90409017 A 19901228

JP 91129852 A 19910531

WO 91JP1448 W 19911023

US 376112 A 19950120

US 877175 A3 19920629

DIALOG(R)File 347:JAP10

(c) 2003 JPO & JAP10. All rts. reserv.

03868092 **Image available**

ORGANIC ELECTROLUMINESCENCE DEVICE

PUB. NO.: 04-233192 [JP 4233192 A]

PUBLISHED: August 21, 1992 (19920821)

INVENTOR(s): NAKAMURA HIROAKI, MATSUURA MASAHIKE, KUSUMOTO TADASHI

APPLICANT(s): IDEMITSU KOSAN CO LTD [330172] (A Japanese Company or Corporation), JP (Japan)

APPL. NO.: 02-409017 [JP 90409017]

FILED: December 28, 1990 (19901228)

INTL CLASS: [5] H05B-033/04; H05B-033/10; H05B-033/22; C09K-011/02

JAP10 CLASS: 43.4 (ELECTRIC POWER -- Applications); 13.9 (INORGANIC CHEMISTRY -- Other); 14.2 (ORGANIC CHEMISTRY -- High Polymer Molecular Compounds); 42.2 (ELECTRONICS -- Solid State Components); 44.6 (COMMUNICATION -- Television); 44.9 (COMMUNICATION -- Other)

JAP10 KEYWORD: R007 (ULTRASONIC WAVES); R124 (CHEMISTRY -- Epoxy Resins)

JOURNAL: Section: E, Section No. 1300, Vol. 16, No. 582, Pg. 31, December 22, 1992 (19921222)

ABSTRACT

PURPOSE: To prevent the penetration of moisture and oxygen into a luminous layer and lengthen the life without deteriorating the light emitting property by covering the outside surface of a laminated structure device with a specified high polymer film so as to protect it.

CONSTITUTION: The outside surface of an organic EL device is covered with a fluoric high polymer film of one-layer or plural-layer structure, which consists of copolymer being gotten by copolymerizing the monomer mixture containing tetrafluoroethylene and comonomer. Hereupon, the copolymer shall contain, at least, 11-80wt.% monomer expressed by the formula. Hereby, the penetration of moisture or hydrogen into a luminous layer can be prevented and the life can be lengthened.

【化2】



[R' 、 R'' はF、Cl、-COF、-COO-アルキル基、アルキル基、過フッ化アルキル基、水素置換過フッ化アルキル基（“アルキル基”は、炭素数1～6のアルキル基）である。]を示す。]

で表されるコモノマーの少なくとも1種とを含むモノマー混合物を共重合させて得られる共重合体からなる1層または複数層構造のフッ素系高分子薄膜により被覆されていることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンスデバイス。

【請求項2】 共重合体が、テトラフルオロエチレンと、式(I)で表されるコモノマーの少なくとも1種と、ハロゲン原子非置換または置換オレフィンコモノマー（但しパーフルオロコモノマーを除く）およびパーフルオロコモノマーからなる群から選ばれるコモノマーと共に重合させて得られるものであることを特徴とする請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンスデバイス。

【請求項3】 請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンスデバイスにおいて、前記フッ素系高分子薄膜が、前記共重合体を蒸着源とする蒸着膜からなることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンスデバイス。

【請求項4】 請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンスデバイスにおいて、前記フッ素系高分子薄膜が、溶媒としてパーフルオロアルコール、パーフルオロエーテルまたはパーフルオロアミンを用いたキャスト法による膜、または、溶媒としてパーフルオロアルコール、パーフルオロエーテルまたはパーフルオロアミンを用いたスピンドルコート法による膜からなることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンスデバイス。

【請求項5】 フッ素系高分子薄膜の膜厚が1nm以上である、請求項1～4のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンスデバイス。

【請求項6】 フッ素系高分子薄膜の膜厚が100μm以下である請求項3に記載の有機エレクトロルミネッセンスデバイス。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はエレクトロルミネッセンス素子やエレクトロルミネッセンスランプ等のエレクトロルミネッセンスデバイスに係り、特に有機エレクトロルミネッセンスデバイスに関する。

【0002】

【従来の技術】 エレクトロルミネッセンス素子やエレク

トロルミネッセンスランプ等のエレクトロルミネッセンスデバイス（以下、ELデバイスと総称する）は、自己発光性のために視認性が高く、また完全固体デバイスであるために耐衝撃性に優れるとともに取扱が容易である。このため、グラフィックディスプレイの画素やテレビ画像表示装置の画素、あるいは面光源等としての研究開発および実用化が進められている。このようなELデバイスは、無機ELデバイスと有機ELデバイスとに大別することができる。

【0003】 無機ELデバイスには、例えば、ZnS等にMn等の活性剤が添加された無機蛍光物質を透明誘電体中に分散させた発光層を互いに対向する2つの電極（発光面側の電極は透明電極）間に介在させた積層構造体を透明基板上に形成してなる分散形のものや、無機蛍光物質からなる発光層をSi, N, Al, O, 等からなる2層の透明無機絶縁層（誘電層）により封止して2つの電極（発光面側の電極は透明電極）間に介在させた積層構造体を透明基板上に形成してなる3層薄膜形のもの等がある。そして、これらの無機ELデバイス（LEDを含む）には通常、防湿あるいは機械的保護を目的として、シリコーンオイルを介してガラス板が設けられたり、樹脂からなる封止膜やガラスからなる保護膜が設けられたりしている。

【0004】 このような無機ELデバイスは、発光層に電場を印加して、電場により活性中心を直接励起するか、電場により加速された電子により活性中心を励起して、励起された活性中心が基底状態にもどるときに生じる発光を利用するものである。このため無機ELデバイスには、駆動電圧として例えば200Vといった高電圧を要するといった難点や、高電圧の印加に伴って駆動方法が複雑になるといった難点がある。

【0005】 一方、有機ELデバイスは、アントラセン等の蛍光性の有機固体からなる発光層とトリフェニルアミン誘導体等からなる正孔注入層、または発光層とペリレン誘導体等からなる電子注入層、あるいは正孔注入層と発光層と電子注入層とを、2つの電極（発光面側の電極は透明電極）間に介在させた積層構造体を、一般に基板上に形成してなる。このような有機ELデバイスは、

発光層に注入された電子と正孔とが再結合するときに生じる発光を利用するものである。このため有機ELデバイスは、発光層の厚さを薄くすることにより例えば4.5 Vという低電圧での駆動が可能で応答も早いといった利点や、輝度が注入電流に比例するために高輝度のELデバイスを得ることができるといった利点等を有している。また、発光層とする蛍光性の有機固体の種類を変えることにより、青、緑、黄、赤の可視域すべての色で発光が得られている。

【0006】有機ELデバイスは、このような利点、特に低電圧での駆動が可能であるという利点を有していることから、現在、各種のデバイスとして研究開発が進められている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、有機ELデバイスの発光層の材料である蛍光性の有機固体は機械的強度が低い他、熱、通常の有機溶媒、水分、酸素等に弱い。そして、発光層の一部が大気中に裸出した状態でこの有機ELデバイスを駆動させると、発光層の特性が急激に劣化するために、デバイスとしての寿命が短いという問題が生じる。

【0008】有機ELデバイスにおける発光層への水分や酸素の侵入は、有機ELデバイスを構成する積層構造体、すなわち2つの電極間に少なくとも発光層を介在させてなる積層構造体を、適当な物質からなる保護膜で被覆することにより防止することができる。ここでいう適当な物質とは、発光層の特性の劣化を防止するうえからは防湿性に優れるとともに酸素透過性に劣り、色の制限は特にはないが、保護膜を設けた面を発光面とする場合には透明であることが必要で、さらには電気絶縁性に優れた物質である。

【0009】このような条件を満たす物質としては、Si, Ni, SiO₂, Al, O₂等の窒化物あるいは酸化物があり、これらの物質からなる保護膜は物理的蒸着法や化学的蒸着法により成膜することができるが、この場合には、発光層の材料である蛍光性の有機固体の機械的強度が低いために、蒸着により蛍光性の有機固体が物理的に損傷してしまい、高輝度、高寿命の有機ELデバイスが得られなくなる。また、上述の窒化物あるいは酸化物からなる保護膜の熱膨張率と蛍光性の有機固体の熱膨張率とは大きく異なるため、このような保護膜により積層構造体を被覆した場合には、熱膨張率の違いから保護膜にひび割れが生じてしまい、十分な保護効果を得られない。

【0010】また、積層構造体を適当な樹脂からなる封止膜やガラスからなる保護膜により被覆した場合には、

これらの膜を設ける際に従来より用いられている溶媒あるいは、これらの膜を設ける際の熱により、発光層の材料である蛍光性の有機固体が変性してしまうため、高輝度、高寿命の有機ELデバイスが得られなくなる。さらには、画素等として利用される有機ELデバイスに適用可能な樹脂薄膜であって、前述の条件を満たすものは、現在までのところ開発されていない。

【0011】このように、有機ELデバイスにおける発光層の材料である蛍光性の有機固体は水や酸素に弱く、かつ機械的強度が低いことや熱あるいは溶媒に弱いことから、従来の有機ELデバイスにおいては有機固体の特性を劣化させることなく発光層への水分や酸素の侵入を防止することができず、デバイスの寿命が短いという問題点があった。

【0012】したがって本発明の目的は、画素等としても利用可能な有機ELデバイスであって、長寿命のデバイスを製造することができる構造的に可能な有機ELデバイスを提供することにある。

【0013】【課題を解決するための手段】本発明は上記目的を達成するためになされたものであり、本発明の有機ELデバイスは、互いに対向する2つの電極間に蛍光性の有機固体からなる発光層が少なくとも介在してなる積層構造体を有する有機エレクトロルミネッセンスデバイス(有機ELデバイス)において、前記積層構造体の外表面が、テトラフルオロエチレンと、後記する式(I)で表されるコモノマーの少なくとも1種とを含むモノマー混合物を共重合させて得られる共重合体からなる1層または複数層構造のフッ素系高分子薄膜により被覆されていることを特徴とするものである。

【0014】以下、本発明を詳細に説明する。本発明の有機ELデバイスの特徴は、上述のように、この有機ELデバイスを構成する積層構造体の外表面が特定のフッ素系高分子薄膜により被覆されている点にあり、これにより、発光層への水分や酸素の侵入を防止するものである。

【0015】このフッ素系高分子薄膜は、上述したように、テトラフルオロエチレンと下記式(I)で表されるコモノマーの少なくとも1種とを含むモノマー混合物を共重合させて得られる共重合体からなる。この共重合体は、結晶度が低い共重合体、好ましくは無定形共重合体であることが望ましい。このような共重合体を形成する共重合体用のコモノマーは、式(I)

【0016】

【化3】

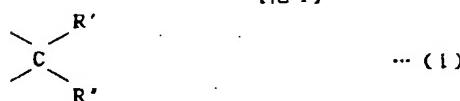


[式中、XおよびX'はF、CまたはHであり、これらXおよびX'は同一であっても異なっていてもよい。]

またRは、-CF=CF-または下式(i)

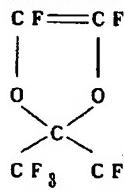
【0017】

【化4】



[R'、R''はF、Cl、-COF、-COO-アルキル基、アルキル基、過フッ化アルキル基、水素置換過フッ化アルキル基(“アルキル基”は、炭素数1~6のアルキル基)である。]を示す。】

【0018】で表されるものである。式(I)のコモノマーの特に好ましい具体例としては、下記式(Ia)



【0019】

【化5】

…(Ia)

(上記式(I)においてXおよびX'がともにFであり、Rが下式(Ia)

【0020】

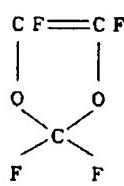
【化6】



である化合物]

【0021】で示されるコモノマー、下記式(Ib)

【0022】



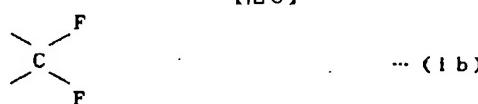
【化7】

…(Ib)

(上記式(I)においてXおよびX'がともにFであり、Rが下式(Ib)

【0023】

【化8】



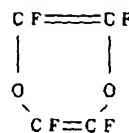
である化合物]

【0024】で示されるコモノマー、および下記式(Ic)

【0025】

【化9】

9



10

…(1c)

(上記式(I)においてXおよびX'がともにFであり、Rが
-CF=CF-である化合物)

【0026】で示されるコモノマーを挙げることができ
る。

【0027】本発明の有機ELデバイスを構成するフッ
素系高分子薄膜における前記式(I)で示されるコモノ
マーの含有量は、テトラフルオロエチレンとこのコモノ
マーとの総量に対して0.01～99重量%であること
が望ましく、特に11～80重量%であることが好まし
い。このような組成の共重合体は、一般にガラス転移点
が50℃以上の共重合体である。

【0028】また、上記フッ素系高分子薄膜を形成する
共重合体が、テトラフルオロエチレンと、上記式(I)
で表されるコモノマーの少なくとも1種と、(a)ハロ
ゲン原子非置換または置換オレフィンコモノマー(但し
バーフルオロコモノマーを除く)および(b)バーフル
オロコモノマーからなる群から選ばれるコモノマーと共に
重合させて得られるものであってもよい。

(a)ハロゲン原子非置換または置換オレフィンコモノ
マー(但しバーフルオロコモノマーを除く)としては、
例えばエチレン、1-ブテン、イソブチレン、トリフル
オロプロペン、トリフルオロエチレン、クロロトリフル
オロエチレン、フッ化ビニル(モノフルオロエチ
レン)、フッ化ビニリデン(1,1-ジフルオロエチ
レン)等が挙げられる。

(b)バーフルオロコモノマーとしては、例えばバーフ
ルオロプロベン、バーフルオロ(アルキルビニルエーテ
ル)、メチル3-[1-[ジフルオロー[(トリフルオ
ロエテニル)オキシ]メチル]-1,2,2,2-テトラ
フルオロエトキシ]-2,2,3,3-テトラフルオ
ロプロパノエート、3-[1-[ジフルオロー[(トリ
フルオロエテニル)オキシ]メチル]-1,2,2,2-テ
トラフルオロエトキシ]-2,2,3,3-テトラ
フルオロプロピオネート、2-[1-[ジフルオロー
[(トリフルオロエテニル)オキシ]メチル]-1,
2,2,2-テトラフルオロエトキシ]-1,1,2,2-テ
トラフルオロエタンスルホニルフルオライド等が
挙げられる。

【0029】上記(a)～(b)のコモノマーの含有量
は、テトラフルオロエチレンと前記式(I)で示される
コモノマーとの総量に対して0.005～30重量%、
特に1～15重量%であることが好ましい。なお、上記
(a)～(b)のコモノマーを前記式(I)で示される
コモノマーと併用する場合には、上記(a)～(b)の
コモノマーの含有量が、テトラフルオロエチレン、前記

式(I)で示されるコモノマーおよび上記(a)～
(b)のコモノマーの各含有量の中で最小となるよう
することが望ましい。

【0030】本発明の有機ELデバイスにおいては、互
いに対向する2つの電極間に蛍光性の有機固体からなる
発光層が少なくとも介在してなる積層構造体の外表面
が、上述したテトラフルオロエチレンと少なくとも1種
のコモノマーとを含むモノマー混合物を共重合して得ら
れる共重合体からなるフッ素系高分子薄膜により被覆
されている。このフッ素系高分子薄膜による積層構造体の
被覆は、例えば、キャスト法、スピンドル法、蒸着法
等により行うことができる。このときのフッ素系
高分子薄膜の膜厚の下限は、1nm好ましくは10nm
である。膜厚を1nm未満とした場合には、いずれの方
法によっても均一な薄膜を得ることが困難である。また
上限は、目的とする有機ELデバイスの用途やフッ素系
高分子薄膜の成膜方法により異なるため特定することは
できないが、蒸着法の場合は生産性等の点から100μ
m程度である。キャスト法ならば100μm以上の膜厚の
膜でも比較的簡単に成膜することができる。

【0031】キャスト法、スピンドル法、および蒸着
法による上記フッ素系高分子薄膜の成膜は、例えば以下
の要領でそれぞれ行うことができ、膜厚が特に薄いフッ
素系高分子薄膜を得る場合には、蒸着法を適用するこ
とが好ましい。なお、いずれの方法においても、原料と
しては前述した共重合体を用いる。原料とする前記共重合
体の形状は、粉末状、粒状、パルク状、ディスク状、ペ
レット状等、特に限定されるものではなく、成膜する際
に適用する方法の種類に応じて適宜選択される。

【0032】スピンドル法上記キャスト法の場合と
同様にして得た溶液を、100～20000rpm好ま
しくは200～8000rpmで回転させている積層構
造体上に適当量滴下し、この積層構造体をそのままさ
らに5～60秒好ましくは10～30秒回転させた後、キ
ャスト法の場合と同様にして乾燥させることによりフッ
素系高分子薄膜を得る。このときの溶液の滴下量は、積
層構造体あるいは目的とする有機ELデバイスの大きさ
により異なるが、通常のスライドガラスの大きさ(25
×75×1.1mm)で0.6～6ml好ましくは0.
5～3mlである。溶液中の原料の濃度はキャスト法の
場合と同様に、目的とするフッ素系高分子薄膜の膜厚に
応じて適宜選択されるが、その範囲はキャスト法の場合
より狭く、膜厚の制御や膜の均一性等の点から、1～4

$0\text{ g}/100\text{ m}^2$ 好ましくは $4\sim20\text{ g}/100\text{ m}^2$ である。

【0033】なお、キャスト法およびスピンドルコート法のいずれの方法においても、風乾後に真空乾燥機等を用いて、 $30\sim100^\circ\text{C}$ 好ましくは $50\sim80^\circ\text{C}$ で、1~2時間好ましくは $8\sim16$ 時間、さらに乾燥することが望ましい。また、封止膜を樹脂により形成する際に従来より使用されてきたテトラヒドロフラン、クロロホルム、ジクロロメタン等のハロゲン系溶媒や、ベンゼン、キシレン、トルエン等の芳香族炭化水素系溶媒等の有機溶媒を使用すると、この有機溶媒により発光層の材料である蛍光性の有機固体の特性が劣化するため好ましくない。パーカルオロアルコール、パーカルオロエーテルまたはパーカルオロアミンの具体例としては、フロリナート(商品名、3M社製)が挙げられる。

【0034】・蒸着法蒸着方法としては、真空蒸着法(蒸着重合法を含む)、スパッタ法、化学気相蒸着法(CVD法)等を適用することができるが、特に、真空蒸着法またはスパッタ法を適用することが好ましい。なお真空蒸着法およびスパッタ法は、例えば以下のように細分することができるが、いずれの手法であっても適用することができる。

- a. 真空蒸着法抵抗加熱法、電子ビーム加熱法、高周波誘導加熱法、反応性蒸着法、分子線エピタキシー法、ホットウォール蒸着法、イオンプレーティング法、クラスターイオンビーム法、蒸着重合法等。
- b. スパッタ法2極スパッタ法、2極マグネットロンスパッタ法、3極および4極プラズマスパッタ法、反応性スパッタ法、イオンビームスパッタ法等。成膜条件は適用する蒸着法の種類により異なるが、例えば真空蒸着法(抵抗加熱法、電子ビーム加熱法、高周波誘導加熱法)の場合は、真空度を蒸着前真空度で $1\times10^{-1}\text{ Pa}$ 以

- ①電極(陰極)/発光層/正孔注入層/電極(陽極)
- ②電極(陽極)/発光層/電子注入層/電極(陰極)
- ③電極(陽極)/正孔注入層/発光層/電子注入層/電極(陰極)
- ④電極(陽極または陰極)/発光層/電極(陰極または陽極)

ここで、正孔注入層、電子注入層とはそれぞれ、電荷の注入性、電荷の輸送性、電荷に対する障壁性のいずれかを有する層である。これらの層の材料は、有機材料であっても無機材料であってもよい。

【0038】このような積層構造体は、通常、基板上に形成されるが、基板および積層構造体の大きさ、形状、材質等も、面光源、グラフィックディスプレイの画素、テレビ画像表示装置の画素等、目的とする有機ELデバイスの用途に応じて適宜選択される。

【0039】本発明の有機ELデバイスのうち、積層構造体が基板上に形成されてなる有機ELデバイスは、例えば以下の手順にしたがって製造することができる。

【0040】1. 基板上への第1の電極の形成第1の電極の形成は、電極材料に応じて、真空蒸着法、スパッタ

下、好ましくは $6\times10^{-1}\text{ Pa}$ 以下とし、蒸着源の加熱温度を 700°C 以下、好ましくは 600°C 以下とし、蒸着速度を $50\text{ nm}/\text{秒}$ 以下、好ましくは $3\text{ nm}/\text{秒}$ 以下とし、基板温度を 200°C 以下、好ましくは 100°C 以下として成膜することが望ましい。なお、蒸着源としては、ガラス転移点が 50°C 以上である共重合体を用いることが好ましい。

【0035】このようにしてフッ素系高分子薄膜を成膜した場合、この薄膜の成膜に起因して発光層の材料である蛍光性の有機固体の特性が劣化することはほとんどない。そして、このようにして得られるフッ素系高分子薄膜は、原料として使用した共重合体と同様の共重合体からなるピンホールのない薄膜であるため、薄膜化に伴う電気抵抗率、絶縁破壊強度、防湿性等の低下が小さく、原料として使用した共重合体と同様に、電気抵抗率、絶縁破壊強度、防湿性等に優れている。また、このフッ素系高分子薄膜は透明であるため、発光層からの発色光に悪影響を及ぼすことがなく、この薄膜により被覆されている面を発光面として使用することもできる。なお、このフッ素系高分子薄膜は1層構造でも十分にその役割を果たすことができるが、必要に応じて2層以上の複層構造としてもよい。複層構造とする場合、各層の成分は同じであっても異なっていてもよい。

【0036】本発明の有機ELデバイスは、上述したフッ素系高分子薄膜により積層構造体の外表面が被覆されている点に特徴があり、他の部分の構造、形状、大きさ等は、有機EL素子や有機ELランプ等の有機ELデバイスとして機能すれば特に限定されるものではない。

【0037】例えば、上述したフッ素系高分子薄膜により被覆される積層構造体の構成は、従来の有機ELデバイスと同様に、下記①~④のいずれかの構成とすることができる。

法、CVD法、メッキ法、印刷法等の方法により行うことができる。このときの電極材料としては、金、銀、銅、アルミニウム、インジウム、マグネシウム、ナトリウム、カリウム等の導電性金属や、これらの導電性金属からなる例えばマグネシウムとインジウムとの混合物等の混合物の他、ナトリウム-カリウム、マグネシウム-銅、スズ-鉛、銀-スズ-鉛、ニッケル-クロム、ニッケル-クロム-鉄、銅-マンガン-ニッケル、ニッケル-マンガン-鉄、銅-ニッケル等の合金や、酸化第二ズズ、酸化インジウム、酸化亜鉛、ITO(インジウムチノキサイド)等の酸化物や、沃化銅(CuI)等の化合物や、アルミニウム(A1)と酸化アルミニウム(A1, O1)の積層物、合成樹脂と銀、シリコーンゴムと銀、銀含有硼珪酸ガラス等の複合材料等、導電材料とし

て従来より利用されているものを使用することができ

る。

【0041】第1の電極側（基板側）を発光面とする場合には、発光層からの発光の透過率を高めるうえから、酸化第二スズ、酸化インジウム、酸化亜鉛、ITO、CuI等の透明電極材料を使用することが好ましい。また、その厚さは10nm～1μm、特に200nm以下であることが好ましく、これに伴って、この電極の成膜は真空蒸着法、スパッタ法あるいはCVD法により行うことが好ましい。

【0042】第1の電極は陽極でも陰極でもよく、陽極とする場合には後述する第2の電極（対向電極）の材料よりも仕事関数の大きい導電性材料を使用することが好ましく、陰極とする場合には仕事関数の小さい導電性材料を使用することが好ましい。さらには、陽極材料の仕事関数は4eV以上、陰極材料の仕事関数は4eV未満であることが好ましい。

【0043】なお、第1の電極が形成される基板の材料としてはガラス、プラスチック、石英、セラミックス等、従来と同様のものを使用することができる。基板側を発光面とする場合には、透明材料を使用する。第1の電極の形成に先立って、超音波洗浄法等により洗浄することが好ましい。また、有機ELデバイスを面光源として利用するにあたっては、基板として導電性部材からなる基板を用いてもよく、この場合には基板を第1の電極とすることができる。

【0044】2. 第1の電極上への発光層の形成発光層の形成は、真空蒸着法、スパッタ法、スピンドルコート法、キャスト法等により行うことができるが、均質かつ平滑な膜（層）で、しかもピンホールがない膜（層）を得るために、真空蒸着法により行うことが好ましい。この発光層は、第1の電極上に直接形成してもよいし、第1の電極上に正孔注入層または電子注入層を介して形成してもよい。発光層の材料としては、フタロベリノン誘導体、チアジアゾール誘導体、スチルベン誘導体、特開平2-191694号公報に開示されているクマリン誘導体、特開平2-160894号公報や特開平2-209988号公報あるいは特開昭63-295695号公報に開示されているジスチリルベンゼン誘導体、キレート化オキソノイド化合物等、従来より有機ELデバイスの発光層材料として利用されている蛍光性の有機固体の中から、目的とする有機ELデバイスに要求される発光色の種類や電気的、光学的特性、あるいは積層構造体の層構成等に応じて適宜選択される。この発光層の厚さは、5nm～5μmであることが好ましい。

【0045】発光層と第1の電極との間に必要に応じて形成される正孔注入層の材料としては、従来と同様に、 $10^4 \sim 10^6$ V/cmの下で少なくとも 10^{-4} cm²/V・秒の正孔移動係数を有する物質が好ましい。具体的には、トリフェニルアミン誘導体、ポリアリールアル

カン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラゾロン誘導体、アリールアミン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、p型a-Si、p型SiC、p型Si結晶、CdS等を挙げることができる。

【0046】また、発光層と第1の電極との間に必要に応じて形成される電子注入層の材料としては、ニトロ置換フルオレノン誘導体、アントラキノンジメタン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、ジオキサソール誘導体、

10 チオビランジオキシド誘導体、フルオレニリデンメタン誘導体、アントロン誘導体、ジオキサン誘導体、n型a-Si、n型SiC、n型Si結晶等、従来より有機ELデバイスの電子注入層の材料として利用されている物質を使用することができる。

【0047】有機材料を用いた正孔注入層および電子注入層は発光層と同様にして形成することができ、無機材料を用いた正孔注入層および電子注入層は真空蒸着法やスパッタ法等により形成することができるが、有機および無機のいずれの材料を用いた場合でも、発光層と同様の理由から、真空蒸着法により形成することができる。

【0048】3. 発光層上への第2の電極（対向電極）の形成第2の電極は第1の電極の形成と同様にして形成することができるが、発光層への水分や酸素の侵入を防止するうえから、真空蒸着法、スパッタ法、またはCVD法により行うことが好ましい。この第2の電極は、発光層上に直接形成してもよいし、発光層上に正孔注入層または電子注入層を介して形成してもよい。ただし、発光層上に正孔注入層を介して形成する場合には、第1の電極と発光層との間に正孔注入層が介在していないことを前提とし、発光層上に電子注入層を介して形成する場合には、第1の電極と発光層との間に電子注入層が介在していないことを前提とする。そして、第2の電極を発光層上に直接形成する場合には、真空蒸着法により形成することができる。

【0049】第2の電極の材料としては、第1の電極と同様の材料を用いることができるが、第1の電極を陽極とした場合には陰極とし、第1の電極を陰極とした場合に陽極とするに伴って、その材料を適宜選択する。第2の電極と発光層との間に必要に応じて形成される正孔注入層または電子注入層の材料は前述した通りであるが、その形成方法は、発光層を設けるときと同じ理由から、真空蒸着法が好ましい。第2の電極（対向電極）を形成したことで、基板上へ積層構造体が形成されたことになる。

【0050】4. 積層構造体の外表面を被覆するフッ素系高分子薄膜の形成本明の有機ELデバイスにおける特徴部分の形成であり、その材料および形成方法は前述した通りである。

【0051】このフッ素系高分子薄膜を形成したこと

で、本発明の有機ELデバイスの製造が基本的に終了すが、本発明の有機ELデバイスは、発光層への水分や酸素の侵入の防止を更に十分なものとすることやデバイスの機械的保護等を目的として、従来の無機ELデバイスのように、フッ素系高分子薄膜の外側にシリコーンオイルを介してガラス板を設けたり、フッ素系高分子薄膜の外周にエポキシ樹脂等の樹脂からなる封止膜やガラスからなる保護膜を設けたりしてもよい。

【0052】

【作用】上述のようにして製造することができる本発明の有機ELデバイスにおいては、発光層の材料である蛍光性の有機固体の特性を劣化させることなく前述した特性を有するフッ素系高分子薄膜を成膜することができる。また、このフッ素系高分子薄膜を発光層の形成方法とは異なる形成方法あるいは成膜装置により成膜した場合でも、発光層が大気中に裸出している時間を比較的短くして製造することが可能であるため、製造過程において水分や酸素が発光層へ侵入するのを十分に防止することができる。

【0053】そして、本発明の有機EL素子において積層構造体を被覆するフッ素系高分子薄膜は電気抵抗率、絶縁破壊強度、防湿性等に優れているため、製造後においても、また有機ELデバイスの駆動時においても、発光層への水分や酸素の侵入を十分に防止することができる。さらに、基板上への積層構造体の形成方法およびフッ素系高分子薄膜の成膜方法として真空蒸着法を適用することにより、積層構造体の形成およびフッ素系高分子薄膜の成膜を1つの蒸着装置内で連続して行うことが可能となり、この場合には各層の界面が水分や酸素と触れないため、より高寿命の有機ELデバイスを得ることができる。

【0054】積層構造体の外表面が、発光層の特性をほとんど劣化させることなく設けられた上述のフッ素系高分子薄膜で被覆されている本発明の有機ELデバイスにおいては、デバイスの製造過程で発光層の特性が劣化することを十分に防止することが可能であるとともに、製造後においても発光層の特性の劣化が十分に防止される。すなわち、本発明の有機ELデバイスは画素等としても利用可能な有機ELデバイスであって、長寿命のデバイスを得ることが構造的に可能な有機ELデバイスである。

【0055】【実施例】以下、本発明の実施例について図面を用いて説明する。

実施例 25 × 75 × 1.1 mm の大きさのガラス板上に膜厚 100 nm の ITO 電極が成膜されたもの (HOYA (株) 製) を透明支持基板として用い、まず、この透明支持基板をイソプロピルアルコールで 30 分間超音波洗浄した後、純水で 30 分間洗浄し、さらにイソプロピルアルコールで 30 分間超音波洗浄した。

【0056】次いで、洗浄後の透明支持基板を市販の真

空蒸着装置（日本真空技術（株）製）の基板ホルダーに固定し、モリブデン製抵抗加熱ポートに正孔注入層の材料として N, N' -ジフェニル-N, N' -ビス-(3-メチルフェニル)- (1, 1'-ビフェニル)-4, 4'-ジアミン（以下、TPDA という）を 200 mg 入れ、他のモリブデン製抵抗加熱ポートに発光層の材料としてトリス(8-キノリノール)アルミニウム（以下、Alq. という）を 200 mg 入れて、真空チャンバー内を 1×10^{-4} Pa まで減圧した。

【0057】この後、TPDA を入れたモリブデン製抵抗加熱ポートを 215 ~ 220 °C まで加熱して、透明支持基板を構成する ITO 膜上に 0.1 ~ 0.3 nm の蒸着速度で TPDA を堆積させて、膜厚 60 nm の正孔注入層を成膜した。このときの基板温度は室温であった。

【0058】次いで、正孔注入層が成膜された透明支持基板を基板ホルダーに固定したまま、Alq. を入れたモリブデン製抵抗加熱ポートを 265 ~ 273 °C まで加熱して、正孔注入層上に 0.1 ~ 0.2 nm の蒸着速度で Alq. を堆積させて、膜厚 60 nm の発光層を成膜した。このときの基板温度も室温であった。

【0059】次に、モリブデン製抵抗加熱ポートに電極材料としてマグネシウムを 1 g 入れ、他のモリブデン製抵抗加熱ポートに電極材料としてインジウムを 500 mg 入れて、真空チャンバー内を 2×10^{-4} Pa まで減圧した。

【0060】次いで、マグネシウムを入れたモリブデン製抵抗加熱ポートを 500 °C 程度に、またインジウムを入れたモリブデン製抵抗加熱ポートを 800 °C 程度にそれぞれ加熱して、発光層上に 1.7 ~ 2.8 nm の蒸着速度でマグネシウムを、また同時に 0.03 ~ 0.08 nm の蒸着速度でインジウムをそれぞれ堆積させて、マグネシウムとインジウムとの混合金属からなる膜厚 150 nm の電極（対向電極）を成膜した。このときの基板温度も室温であった。

【0061】この後、ガラス板上に形成された ITO 電極、正孔注入層、発光層、および対向電極からなる積層構造体の外表面を、積層構造体の形成に用いた真空蒸着装置と同じ装置を用いて、以下の要領でフッ素系高分子薄膜により被覆した。

【0062】まず、図 1 に示すように、真空蒸着装置 1 を構成する真空チャンバー 2 内に配設されているタンクステン製のバスケット抵抗加熱体 3 に、蒸着源としてテトラフルオロエチレンとパーカルオロー 2, 2-ジメチル-1, 3-ジオキソールとの無定形共重合体粉末（商品名：テフロン AF、デュポン社製）1.5 g を収容したアルミナ製坩堝 4 を入れ、このアルミナ製坩堝 4 の上に $12 \mu\text{m}\phi$ のタンクステンレス製メッシュ 5 をかぶせた。また、積層構造体を形成した後の透明支持基板 6 を、タンクステン製のバスケット抵抗加熱体 3 の上方にシャッタ -7 を介して配置した。

【0063】次いで、真空チャンバー2内を 1×10^{-4} Paまで減圧した後、タングステン製のバスケット抵抗加熱体3に通電して蒸着源を455℃に加熱して、積層構造体の外表面に0.5nm/秒の蒸着速度で膜厚0.8μm(800nm)のフッ素系高分子薄膜(テフロンAF薄膜)を成膜して、本発明の有機ELデバイスを得た。このときの基板温度も室温であった。

【0064】なお、ITO電極を除く各層の膜厚および蒸着速度は、真空チャンバー2内に配置されている水晶振動式膜厚計(日本真空技術(株)製)8により蒸着膜の膜厚をモニターしながら制御した。また、得られた各層の膜厚は触針式膜厚計で測定し、水晶振動式膜厚計8の読みと一致することを確認した。なお水晶振動式膜厚計8には、この水晶振動式膜厚計8を冷却するための冷却水用管を内包した支持具9が配設されており、この支持具9は、真空チャンバー2の外側に配置されている支持壁10により支持されている。

【0065】比較例テフロンAF薄膜を成膜しなかった以外は実施例と同様にして、有機ELデバイスを得た。

【0066】有機ELデバイスの寿命試験
実施例および比較例で得られた各有機ELデバイスを大気中に7日間放置した後、各試料に一定値の直流電流(1.0mA)を流し続けて、一定時間ごとに輝度および印加電圧を大気中で測定した。

【0067】これらの結果のうち輝度の測定結果を図2に、また印加電圧の測定結果を図3に示す。なお輝度の測定は、図4に示すように、有機ELデバイス20の基板21表面に設けられたITO電極22を陽極とし、ITO電極22上に正孔注入層23および発光層24を介して設けられた対向電極25を陰極として、この有機ELデバイス20に電流発生器26から電流を流し続け、有機ELデバイス20からの光Lをフォトダイオード27で光電変換して、このフォトダイオード27からの出力電圧の値から相対輝度を算出することを行った。また印加電圧の測定は、第3図に示したように、電圧計28により経時的に行なった。なお、図4に示した有機ELデ

バイス20においては、ITO電極22、正孔注入層23、発光層24、および対向電極25からなる積層構造体の外表面はテフロンAF薄膜29により被覆されている。

【0068】図2および図3から明らかなように、実施例で得られた本発明の有機ELデバイスにおいては、発光層の一部が大気中に裸出している比較例の有機ELデバイスに比べて輝度の変化が小さく、電圧の上昇の程度も小さい。このことから、テフロンAF薄膜により水分や酸素の発光層への侵入が防止されていることがわかる。

【0069】

【発明の効果】以上説明したように、本発明を実施することにより、デバイスとしての寿命の長い有機ELデバイスを提供することが可能になる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例で用いた真空蒸着装置を示す概略図である。

【図2】実施例および比較例で得られた各有機ELデバイスに一定値の電流を流し続けたときの輝度を経時的に測定した結果を示すグラフである。

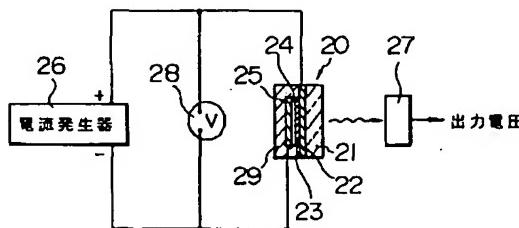
【図3】実施例および比較例で得られた各有機ELデバイスに一定値の電流を流し続けたときの印加電圧を経時的に測定した結果を示すグラフである。

【図4】実施例および比較例で得られた各有機ELデバイスに一定値の電流を流し続けたときの輝度および印加電圧を経時的に測定するために用いた装置の概略図である。

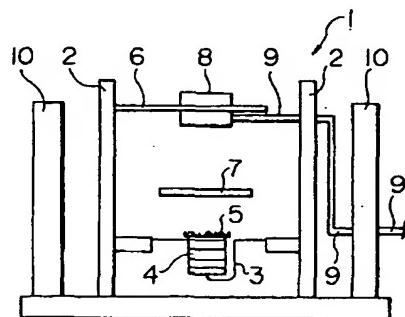
【符号の説明】

- 20 有機ELデバイス
- 21 基板
- 22 ITO電極(陽極)
- 23 正孔注入層
- 24 発光層
- 25 対向電極(陰極)
- 29 テフロンAF薄膜(フッ素系高分子薄膜)

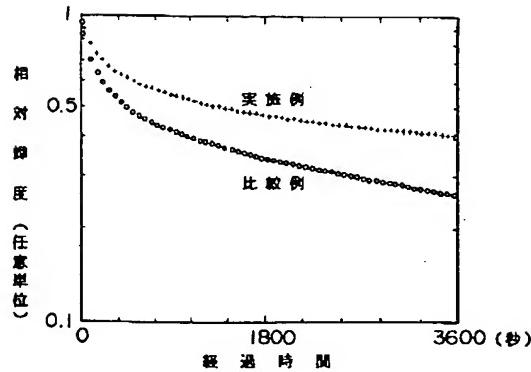
【図4】



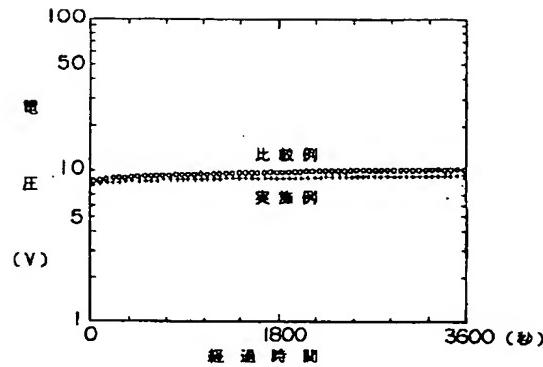
【図1】



【図 2】



【図 3】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開 平2-239590 (J P, A)
 特開 昭63-244581 (J P, A)
 特許2531857 (J P, B2)
 米国特許4708914 (U.S., A)